

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

На правах рукописи



ЖУКОВА СВЕТЛАНА ВИКТОРОВНА

**КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ПРОПИТЫВАЮЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНЫ
ДЛЯ НИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ И КАРБОНИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ
КЕРАМИКИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ**

Специальность: 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2023

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)

Научный руководитель: **Стороженко Павел Аркадьевич**
академик РАН, доктор химических наук, профессор,
Первый заместитель генерального директора – Научный
руководитель ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»

Официальные оппоненты: **Асаченко Андрей Федорович**
доктор химических наук, заведующий лабораторией органического
синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Ордена Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН)

Голуб Наталия Александровна
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии
элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова
Федерального государственного бюджетного учреждения высшего
образования «МИРЭА - Российский технологический университет»
(РТУ МИРЭА)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «__» _____ 2023 года в ____ часов на заседании Диссертационного
совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, Москва, Шоссе
Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу:
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38: <http://www.eos.su>

Автореферат разослан: «__» _____ 2023 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Получаемая спеканием оксидных порошков керамика, вследствие фазовых переходов в структуре оксидов при температурах более 1000 °С, а также из-за высокой полидисперсности состава, не обладает достаточно высокой прочностью и термостойкостью.

Безоксидная керамика, аналогично получаемая спеканием порошков карбидов, нитридов, силицидов более термоустойчива. Однако она характеризуется высокой пористостью и склонностью к микрорастрескиванию под нагрузкой, приводящему к быстрому разрушению материала.

В современных отраслях промышленности, и, прежде всего, ракетной, космической и авиационной, возникла необходимость разработки новых керамических материалов, матриц, волокон и т.п., значительно превосходящих традиционные материалы по эксплуатационным характеристикам. Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) должны обеспечивать надежность изделий, сохранять работоспособность при высоких температурах и механических нагрузках, выдерживать многократные высокие перепады температур и аэродинамические нагрузки. Важным достоинством ККМ является в разы более низкая плотность при сохранении требуемых параметров эксплуатации в сравнении с металлами и сплавами.

Керамические материалы на основе нитрида кремния (Si_3N_4) и карбонитрида кремния (SiC_xN_y) обладают уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик. Имея близкие механические свойства и окислительную стойкость с карбидокремниевыми материалами, керамика на основе нитрида- и карбонитрида кремния способна гораздо лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудары.

Композиты с матрицей на основе нитрида- и карбонитрида кремния являются перспективными для изготовления механопрочных изделий, подвергающихся циклическим нагрузкам в агрессивных химических средах при резких перепадах от температуры окружающей до 1400 °С и выше.

В качестве перспективных прекурсоров для получения нитридо- и карбонитридокремниевых волокон и керамических матриц могут рассматриваться бескислородные силазаны. Их использование в пропитывающих составах при создании ККМ позволяет применять PIP-технологию (Polymer Infiltration and Pyrolysis), как более эффективную в сравнении с широко известной технологией химического газофазного осаждения (CVD, CVI). PIP-технология характеризуется высокой производительностью и

возможностью создания как массивной керамики, так и ККМ, получаемого постадийной пропиткой армирующего каркаса, из керамических или углеродных волокон, олигомерными растворами силанов с последующими стадиями удаления растворителя, полимеризации и пиролиза. Изготовленная таким образом керамика обладает наноразмерной кристаллической структурой.

Благодаря получению новых олигоборосиланов и олигобороорганосиланов, содержащих в своей структуре фрагменты Si-N-B и C-Si-N-B, а также олигометаллоорганосиланов, содержащих фрагменты C-Si-N-M (где M=Zr, Hf, Ta, Ti) стало возможным создание высокопрочной керамики с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Состав и строение прекурсоров определяют их физико-химические свойства и позволяют получать керамику, керамические волокна, а также керамокомпозиты с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, проведение исследований в области синтеза новых прекурсоров на основе олиго(органосиланов, олигоборо(органосиланов и олигометаллоорганосиланов для создания керамики, волокон и ККМ с высокими параметрами является актуальной задачей.

Целью работы является разработка новых керамообразующих олигосиланов, олигоорганосиланов, олигоборосиланов, олигобороорганосиланов и олигометаллоорганосиланов, исследование их структуры и процессов пиролитического превращения в керамику, разработка эффективных волокнообразующих прекурсоров и пропитывающих составов на их основе для создания керамических волокон и керамоматричных композиционных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза:

- исходных олигосиланов и олигоорганосиланов,
- олигоборосиланов и олигобороорганосиланов;
- олигометаллоорганосиланов.

2. Изучить структуры и термические превращения:

- олигосиланов и олигоорганосиланов,
- олигоборосиланов и олигобороорганосиланов;
- олигометаллоорганосиланов.

3. Исследовать процессы взаимодействия олигосиланов и олигоорганосиланов с амминбораном.

4. Исследовать процессы взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном.

5. Исследовать структуру полученной керамики.

6. Разработать и получить пропитывающие олигосилазаны, олигоорганосилазаны, олигобороорганосилазаны и олигометаллоорганосилазаны оптимального состава для жидкофазной пропитки по PIP-технологии изготовления ККМ.

7. Разработать способы получения прекурсоров олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения SiCN волокон с высокими физико-механическими характеристиками.

Научная новизна полученных результатов.

1. Синтезированы новые олигоборосилазаны и олигоорганоборосилазаны со сшитыми макромолекулами.

2. Изучены процессы получения олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, установлены функциональные группы, участвующие в процессе их образования, предложены схемы механизмов реакций.

3. Изучена химическая структура синтезированных олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

4. Исследованы процессы пиролитического разложения олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и превращения их в SiN-, SiCN-, SiBN-, SiBCN- керамику, а также процессы пиролитического разложения олигометаллоорганосилазанов (где $M=Zr, Hf, Ta, Ti$) в SiMCN и SiMC-керамику.

5. На основе пиролиза олигометилгидридборосилазана получена аморфная SiBN-керамика, содержащая нанокристаллы SiC размером 4÷15 нм, сохраняющая свою аморфную структуру до 1700 °С.

6. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов получены ККМ с керамической матрицей с высокими физико-механическими свойствами.

7. Разработан процесс получения полимерных волокон на основе волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов.

Практическая значимость работы.

1. Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий использовать доступные исходные материалы и

существенно упростить технологии создания керамических матриц в ККМ. Способ запатентован (патент RU 2546664 от 10.04.2015).

2. Изучен процесс и установлены оптимальные параметры взаимодействия амминборана с олигосилазаном и олигоорганосилазаном, позволяющие синтезировать олигоборосилазаны и олигобороорганосилазаны с контролируемой структурой.

3. Изучен процесс взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, позволяющий получать олигометаллоорганосилазаны, содержащие атомы тугоплавких металлов в структуре олигомеров.

4. На основе высокотемпературного пиролиза олигобороорганосилазана создана термически стабильная до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ SiBCN-керамика, содержащая аморфную SiBN-фазу и нанокристаллы SiC размерами $4\div 15$ нм.

5. Разработанные оптимальные технологические параметры для получения растворов прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов позволили снизить количество циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при формировании матриц ККМ по PIP-технологии, при максимальном заполнении пор в керамическом каркасе.

6. На основе пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов изготовлены экспериментальные образцы УККМ, состоящие из углеродного армирующего наполнителя и связующей керамической SiCN-, SiBCN и SiMCN-матрицы, обладающие существенно более высокими механическими параметрами и стойкостью к термоциклированию в отличие от УККМ с SiC-матрицей.

7. С применением в качестве прекурсора олигобороорганосилазана и олиготитаноорганосилазана изготовлено полимерное волокно, на основе которого получены керамические SiBCN и SiTiCN волокна.

Таким образом, результаты данной работы позволяют решить важные научно-практические задачи - создание новых прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения керамических волокон с уникальными свойствами, а также монолитной керамики и керамических матриц ККМ нового состава.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены двумя патентами РФ 2546664 (2015), 2603330 (2016).

Положения, выносимые на защиту.

1. Новый способ получения бескислородных предкерамических олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов.

2. Результаты исследований структуры олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

3. Результаты выбора оптимальных параметров, необходимых для эффективной жидкофазной пропитки по PIP-технологии олигосилазановыми, олигоорганосилазановыми, олигобороорганосилазановыми и олигометаллоорганосилазановыми прекурсорами для создания керамических матриц ККМ.

4. Результаты исследования процесса пиролитического разложения олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, включая влияние температуры на элементный состав, морфологию и микроструктуру полученной керамики.

5. Получение керамики SiBCN, сохраняющей аморфную структуру до 1700 °С.

6. Получение полимерных волокон на основе синтезированных волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов как прекурсоров для керамических SiBCN и SiTiCN волокон.

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается экспериментальными результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, элементный анализ, дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ).

Апробация работы и публикации.

По результатам исследований опубликовано 30 научных трудов: 4 статьи в российских и зарубежных журналах (3 в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК), 2 патента РФ и 24 тезиса докладов.

Результаты исследований широко представлены на 10 Международных и 6 Всероссийских конференциях, и 8 симпозиумах: XIII International Scientific Conference «High Chemical Engineering 2010» - «High-Tech 2010» (Суздаль, 2010г.); XI Andrianov Conference. «Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications» (Москва, 2010г.); 1st Munich Forum on Functional Materials «Frontiers in Silicon Chemistry 2011» (Мюнхен, Германия, 2011г.); Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия

элементорганических соединений, посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова» (Санкт-Петербург, 2011г.); Менделеевский съезд XIX (Волгоград, 2011г.); Proceedings 2011 World Congress on Engineering and Technology (Шанхай, Китай, 2011); XII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». (Москва, 2011г.); Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012г.); Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья - основа инновационного развития экономики России» (Москва, 2012г.); Международная конференция «Химическая технология» (Москва, 2012г.); Российско-французский симпозиум по композиционным материалам (Санкт-Петербург, 2012г.); 6th European Silicon Days (Лион, Франция, 2012г.); 9th International Workshop on Silicon-based Polymers (Москва, 2013г.); VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2020г.); VIII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020г.); IV Всероссийская научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2020г.); XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022г.).

Личный вклад автора. Автор лично участвовал в разработке способов получения и синтезе керамообразующих олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в изучении их структуры и свойств; в исследовании взаимодействий амминборана с олигосилазанами и олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие и волокнообразующие олигобороорганосилазаны; в исследовании взаимодействий диметиламидных соединений металлов (M=Zr, Hf, Ta) и тетрабутоксититана с олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие содержащие тугоплавкие металлы олигометаллоорганосилазаны с заданными свойствами; в изучении процессов пиролитического разложения всех полученных олигосилазанов; в исследовании структуры и термической устойчивости керамики в интервале температур 850÷1700 °С, полученной в результате высокотемпературного пиролиза олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в подборе оптимальных реологических параметров составов растворов на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для максимального заполнения открытой пористости композитов при минимальном количестве циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при получении ККМ; в разработке способа получения многофункциональных ККМ с керамической матрицей из карбонитрида кремния; в

получении полимерных и керамических волокон на основе олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов; в написании публикаций по теме диссертации; в формулировке выводов; в выступлениях на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 172 страницах, включает 71 схему, 77 рисунков, 27 таблиц и список цитируемой литературы из 168 наименований.

Основное содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, ее научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор содержит анализ публикаций по теме диссертационного исследования: существующие методы синтеза, свойства и особенности молекулярной структуры поли(олиго)силазанов – прекурсоров нитридо- и карбонитридокремниевой керамики. Проведен анализ литературных данных по способам синтеза и особенностям молекулярной структуры поли(олиго)боросилазанов и поли(олиго)металлосилазанов для получения высокопрочной боронитридокремниевой, борокарбонитридокремниевой и металлокарбонитридокремниевой керамики, керамических матриц современных керамоматричных керамокомпозитов и волокон на их основе с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Обобщены результаты по проведенному обзору литературы.

Глава 2. Экспериментальная часть посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе.

Глава 3. Результаты экспериментов и обсуждение.

Керамообразующие олиго(органосилазаны

На первом этапе работы были проведены синтезы олигопергидросилазана (ОПГС) и олигометилгидридсилазана (ОМГС) аммонолизом дихлорсилана и метилдихлорсилана, соответственно, и исследованы структуры данных олигомеров и керамики на их основе.

В спектре ПМР ОПГС в дейтеробензоле (рис. 1а) можно выделить две области сигналов протонов структурных фрагментов с δ (м.д.): 0,2÷1,8 (1H, $\underline{\text{NH}}$); 4,4÷4,6 (0,9H, $\underline{\text{H}_3\text{Si}}$) и 4,6÷5,2 (2,2H, $\underline{\text{H}_2\text{Si}}$ и/или $\underline{\text{HSi}}$). В спектре ЯМР ^{29}Si (рис. 1б) наблюдаются две области сигналов с

$\delta = -22 \div -42$ м.д. и $\delta = -42 \div -55$ м.д., которые отнесены к фрагментам $\text{H}_2\text{SiNH}/\text{H}_2\text{SiN}_2$ и H_3SiN , соответственно.

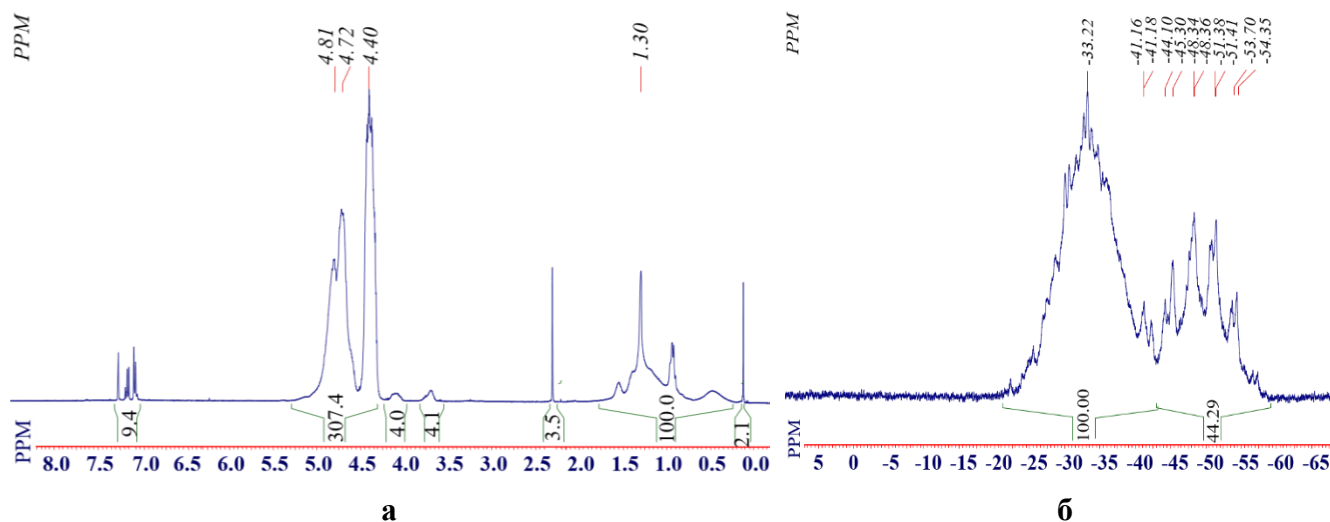


Рисунок 1 – Спектры ЯМР ОПГС в толуоле на ядрах: ^1H (а) и ^{29}Si (б)

В спектре ПМР ОМГС в дейтеробензоле (рис. 2-1) наблюдаются три области, которые относятся к протонам структурных фрагментов с δ (м.д.): $0,0 \div 0,5$ ($4,2\text{H}$, CH_3Si); $0,5 \div 1,3$ ($0,4\text{H}$, NH); $4,4 \div 4,6$ ($0,2\text{H}$, H_2Si); $4,6 \div 5,3$ ($0,8\text{H}$, HSi). Спектр ЯМР ^{29}Si ОМГС (рис. 2-2) содержит три области сигналов, отнесенные к следующим фрагментам: $\text{CH}_3\text{HSiNH}/\text{CH}_3\text{HSiN}$ ($\delta = -13 \div -20$ м.д.), CH_3SiN ($\delta = -20 \div -27$ м.д.) и CH_3SiH_2 ($\delta = -30.6$ м.д.).

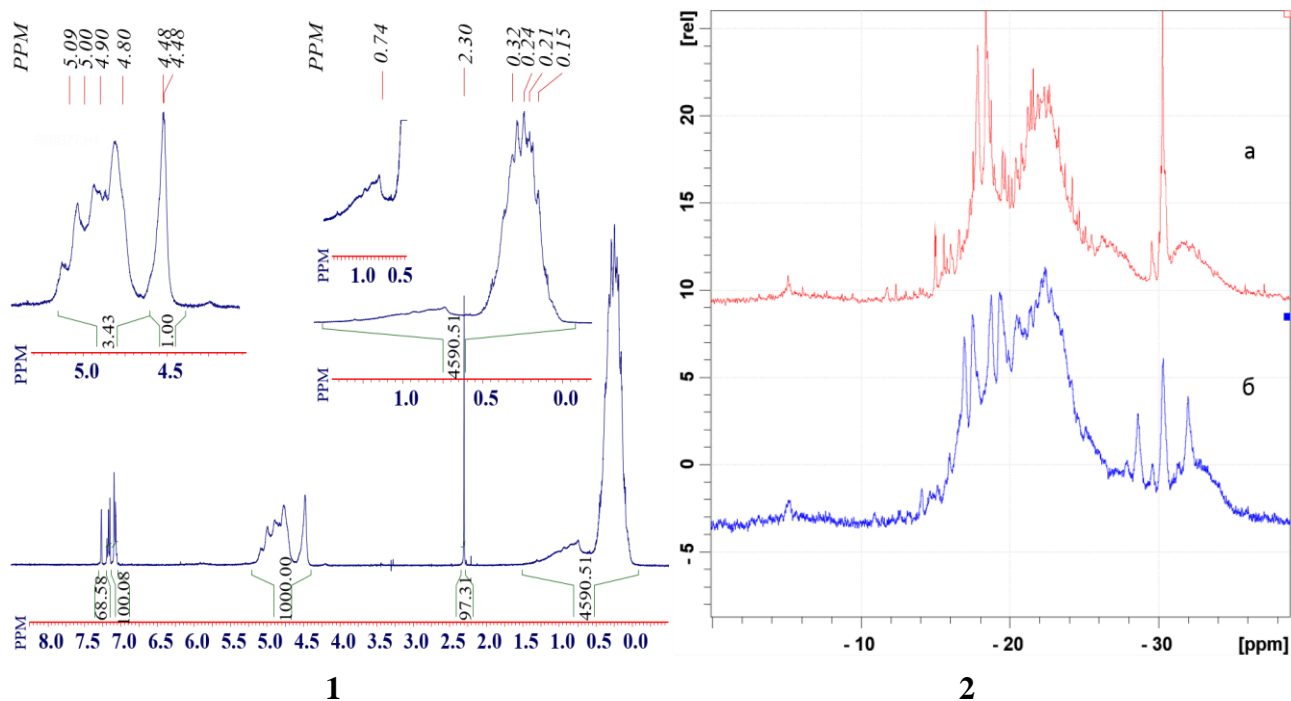


Рисунок 2 – Спектры ЯМР ОМГС в толуоле на ядрах: 1) ^1H ; 2) ^{29}Si ОМГС: а, б (а – при подавлении спин-спинового взаимодействия)

На основании полученных данных ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^{15}N установлено, что образующиеся в растворах макромолекулы ОМГС и ОПГС содержат циклолинейные фрагменты нерегулярной структуры (рис. 3), где силановые циклы связаны между собой через короткие силановые линейки.

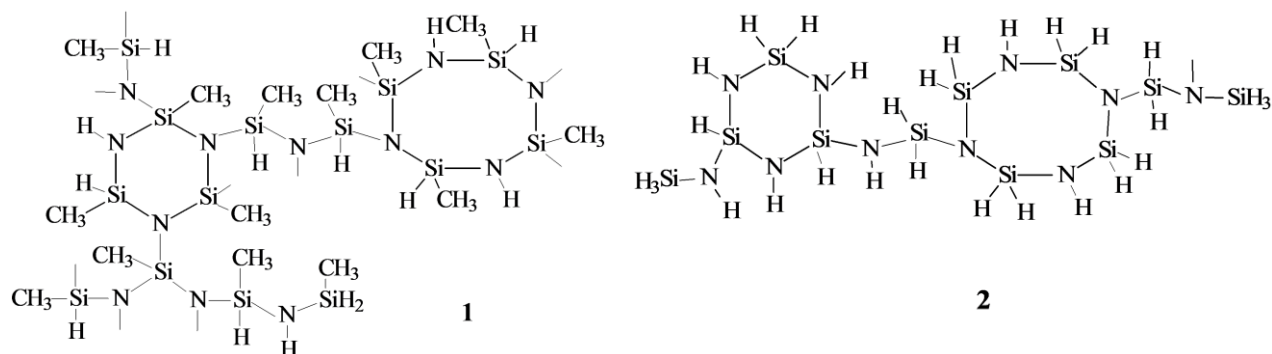


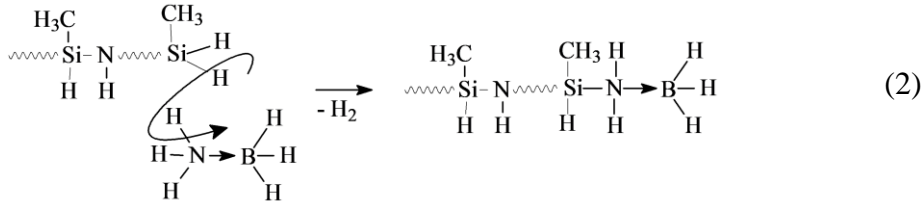
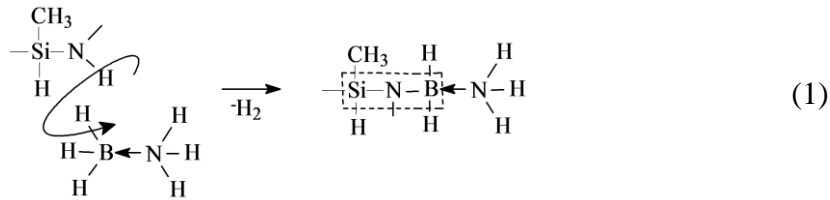
Рисунок 3 – Предполагаемые циклолинейные структуры гидридсодержащих олигосилазанов:
1) ОМГС; 2) ОПГС

Термохимическая трансформация олигомеров в аргоне до $850\text{ }^\circ\text{C}$, по данным ТГА, происходит с потерей массы: для ОПГС до 41 мас.%, а для ОМГС до 51 мас.%. Структурные изменения при этом в ИК-спектрах для ОПГС сопровождаются почти полным исчезновением полос поглощения связей N-H и Si-H, а для ОМГС - уменьшением интенсивностей полос поглощения связей Si-H ($\nu\ 2143\text{ см}^{-1}$; $\delta\ 877\text{ см}^{-1}$), C-H ($\nu\ 2960\text{-}2851\text{ см}^{-1}$; $\delta\ 1425\text{ см}^{-1}$; $\delta\ 1266\text{ см}^{-1}$) и исчезновением N-H связей. После пиролиза до $850\text{ }^\circ\text{C}$ в ИК-спектре ОПГС регистрируется интенсивная широкая полоса поглощения в области $700\div 1023\text{ см}^{-1}$, характерной для Si-N связей подобных нитриду кремния, а для ОМГС полоса при $904\div 1001\text{ см}^{-1}$ - подобной карбонитриду кремния. При высокотемпературном пиролизе до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в керамике ОМГС карбонитрида кремния протекают процессы кристаллизации с образованием нанокристаллов карбида кремния.

Керамообразующие олигоборо(органо)силазаны

Прекурсоры боросодержащей керамики были синтезированы по разработанному в работе способу взаимодействием ОМГС и ОПГС с амминбораном (АБ) с получением олигометилгидридборосилазанов (В-ОМГС) и олигопергидроборосилазанов (В-ОПГС), соответственно. Исследованы структуры полученных олигомеров и керамики на их основе.

Взаимодействие ОМГС с АБ протекает с образованием фрагментов Si-N-B по реакциям дегидрирования с участием NH групп ОМГС и BH_3 АБ (схема 1) и SiH_2 групп ОМГС с NH_3 групп АБ (схема 2).



Методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si , ^{11}B и ИК-спектроскопией изучен процесс последовательного замещения атомов водорода в АБ. Установлено, что степень замещения атома водорода в АБ зависит от температуры и продолжительности синтеза.

В процессе дегидрогенизационной поликонденсации в спектрах ПМР наблюдается уменьшение интенсивностей сигналов протонов SiH_2 и NH групп олигомера (рис. 4 и рис. 5-1). В отличие от спектра ПМР исходного АБ, для которого наблюдается кватрет протонов фрагмента BN_3 (рис. 5-2), после реакции в интервале 1,15÷2,0 м.д. регистрируются сигналы протонов остаточных фрагментов B-H (рис. 5-1, б).

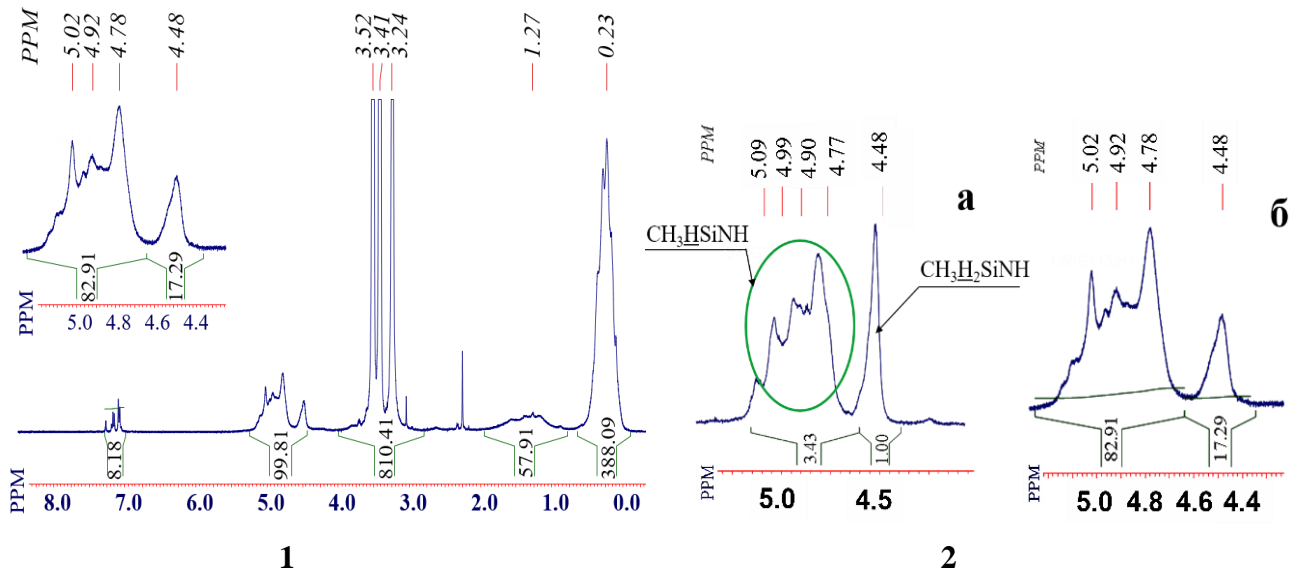


Рисунок 4 – Спектры ПМР: 1) раствор В-ОМГС; 2) область сигналов групп SiH/SiH_2 : ОМГС (а); В-ОМГС (б)

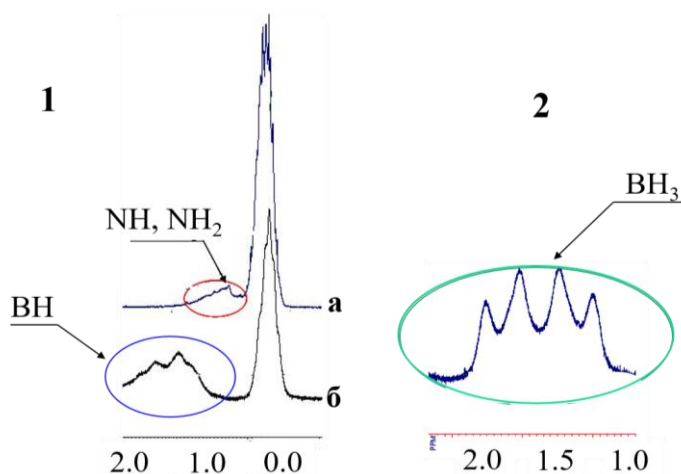


Рисунок 5 – Область сигналов ПМР: 1) ОМГС (а) и В-ОМГС (б); 2) АБ

Сравнительный анализ спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si и ^{15}N ОМГС и В-ОМГС (рис. 6, а-б) показал, что в спектрах ЯМР ^{29}Si В-ОМГС узкий сигнал $\delta = -30.6$ м.д. фрагмента CH_3SiH_2 практически исчезает, как и сигнал с $\delta = 17$ м.д. в спектрах ЯМР ^{15}N фрагмента $\text{HN}\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$, что свидетельствует об участии этих концевых SiH_2 групп олигомера в реакции дегидрогенизационной поликонденсации.

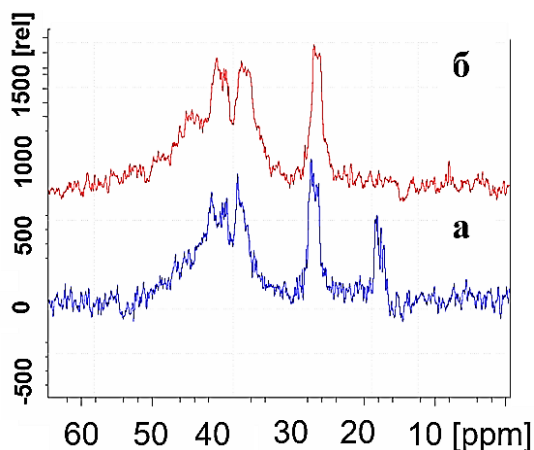


Рисунок 6 – Спектр ЯМР ^{15}N : ОМГС (а); В-ОМГС (б)

В спектрах ЯМР ^{11}B В-ОМГС, полученных при температуре $60 \div 65$ °С, появляется сигнал с х.с. -13.5 м.д. структурного фрагмента $-(\text{CH}_3)\text{HSi}-\text{NH}_2\text{BH}_3$ (рис. 7а и рис. 8-1) в образовании которого, по-видимому, участвуют NH_3 -группы АБ и концевые CH_3SiH_2 -группы ОМГС. Кроме того, в спектре появляется слабый сигнал при -11.5 м.д., относящийся к В-N связям фрагментов $-(\text{CH}_3)\text{HSiN}-\text{BH}_2\text{NH}_3$ (рис. 7b и рис. 8-1) в образовании которых участвуют BH_3 -группы АБ и NH группы ОМГС. При температуре 70 °С появляется сигнал с х.с. $-5,2$ м.д., соответствующий фрагменту $-[(\text{CH}_3)\text{HSiN}]_2-\text{BH}\text{NH}_3$ (рис. 7с).

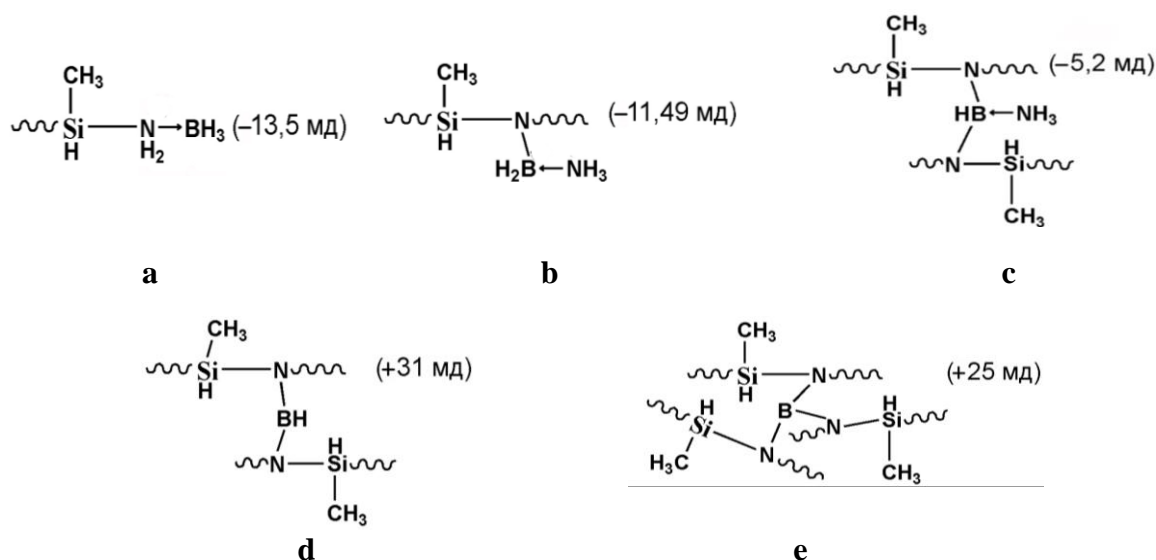
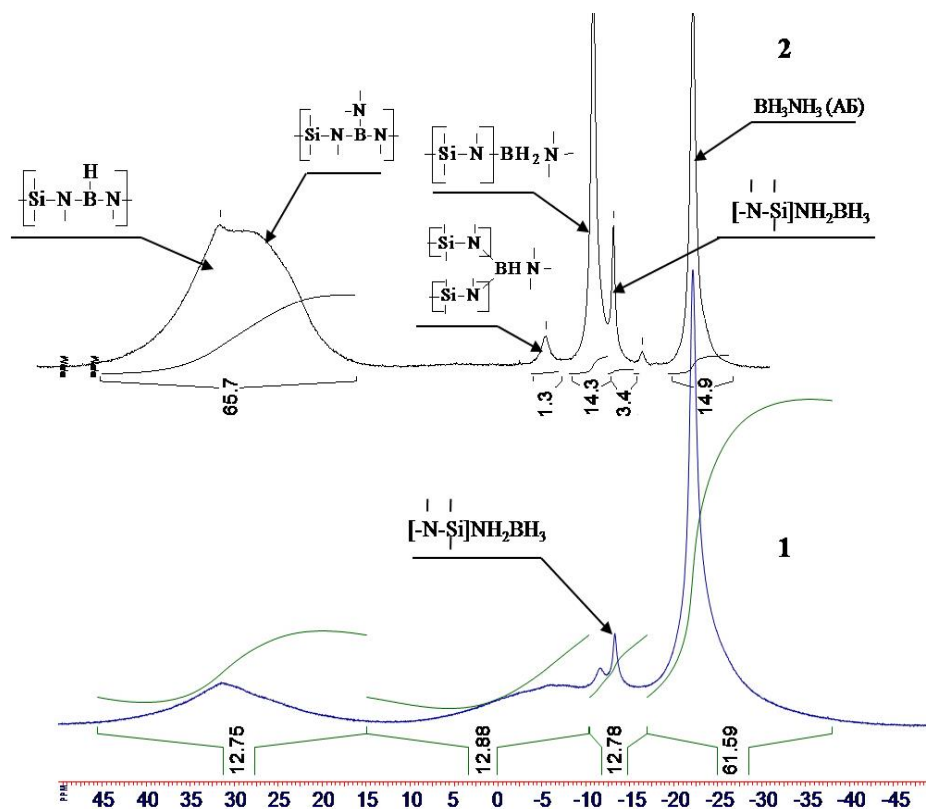


Рисунок 7 – Схемы взаимодействия АБ с ОМГС

Рисунок 8 – Спектры ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ В-ОМГС, полученного в различных условиях:

1) 65 °С, 18 часов; 2) 110 °С, 5 часов

Повышение температуры до 110 °С и более активизирует процесс дегидрирования АБ. В спектре ЯМР ^{11}B наблюдается рост интенсивностей сигналов в областях +25 ÷ +31 м.д. (рис. 9), связанный с увеличением борных шивков макромолекул В-ОМГС (рис. 10, а-б), возможно с замыканием кольца. Сигнал с х.с. +31 м.д. соответствует процессам сшивания по двум N-H

группам ОМГС (рис. 7d), а сигнал с х.с. +25 м.д. – процессам сшивания между тремя N-H группами (рис. 7e).

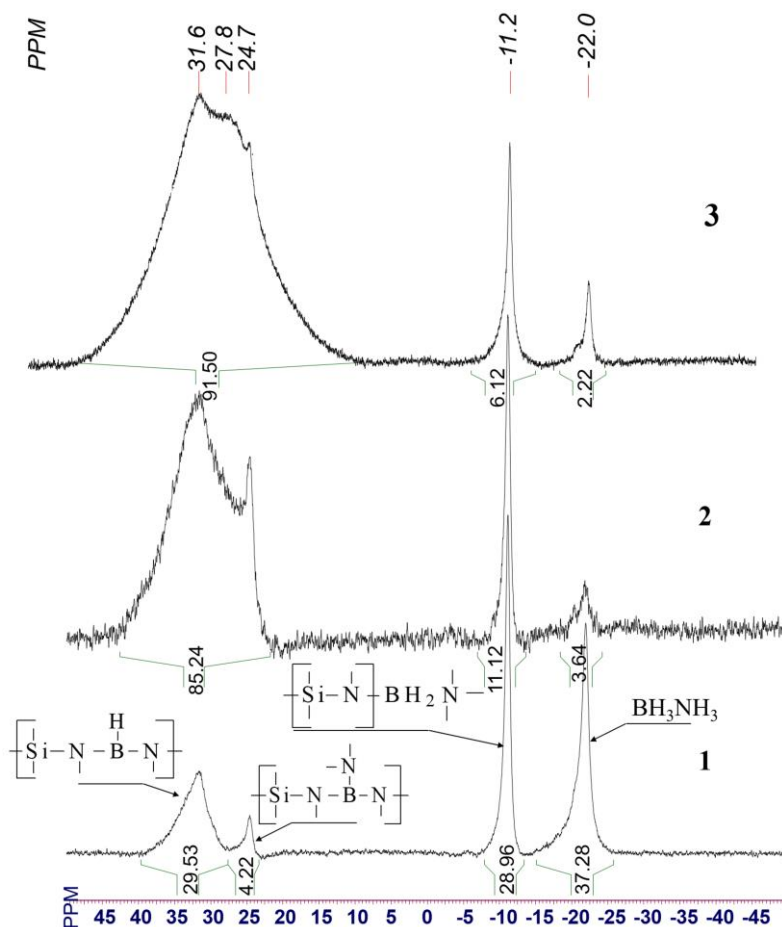


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ^{11}B В-ОМГС, полученного в различных условиях:

1) 110 °С, 1,5 часа; 2) 140 °С, 2 часа; 3) 140 °С; 3,5 часа

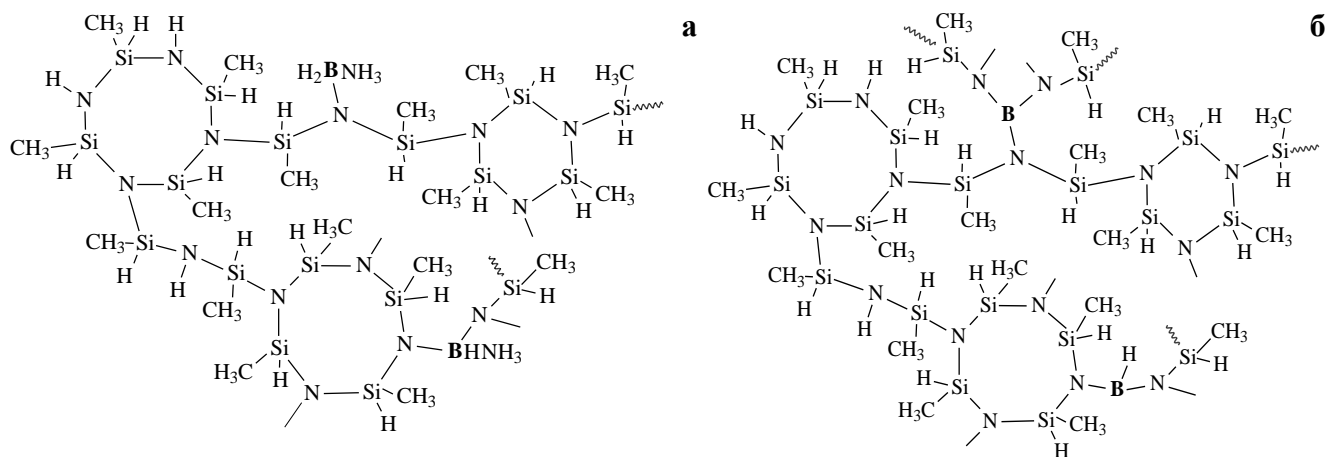


Рисунок 10 – Возможные структуры макромолекул В-ОМГС, синтезированных при различных температурах: а) 70 °С; б) 140 °С

Взаимодействие ОПГС с АБ начинается при 40 °С и сопровождается интенсивным выделением водорода, однако из-за наличия большого числа гидридсодержащих групп происходит образование высокосшитого нерастворимого продукта В-ОПГС, поэтому идентификация этого продукта методом ЯМР не проводилась. Но, по аналогии с реакциями АБ с ОМГС, можно предположить, что данный процесс для ОПГС протекает с участием атомов водорода реакционных групп NH, NH₂, SiH₂ и SiH₃ с фрагментами ВН₃ и NH₃ АБ.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при получении В-ОМГС резко уменьшаются интенсивности полос поглощения деформационных (1172 см⁻¹) и валентных (3368 см⁻¹) колебаний связи N-H (рис. 11) по сравнению с полосами поглощения исходного ОМГС, что связано с протеканием реакций дегидрирования В-N групп АБ с N-H группами олигомера. Новые полосы поглощения В-ОМГС в области 1495, 1454 и 1380 см⁻¹ относятся к образовавшимся В-N связям. Аналогичные изменения в ИК-спектрах наблюдаются для В-ОПГС.

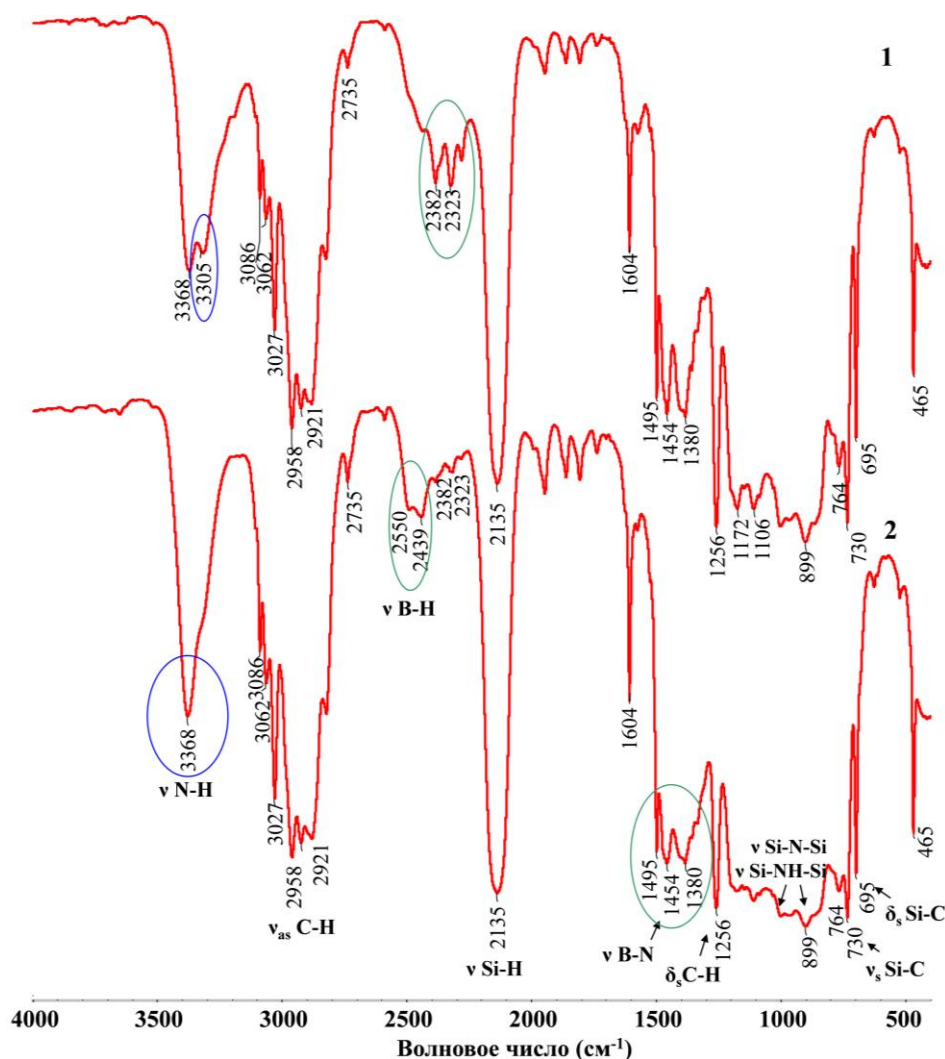


Рисунок 11 – ИК-спектры В-ОМГС при: 1) 120 °С, 30 мин; 2) 140 °С, 40 мин

При нагреве В-ОМГС от 120 °С до 140 °С в ИК-спектре исчезает пик поглощения 3305 см⁻¹, соответствующий потере NH групп АБ в процессе его присоединения к олигомеру. Кроме того, после нагрева олигобороорганической субстанции происходят существенные изменения в области поглощения 2323÷2550 см⁻¹, которая связана с валентными колебаниями ВН₂ групп. Уменьшение резонансного поглощения 2382 см⁻¹, 2323 см⁻¹ и появление новых полос 2550 см⁻¹, 2439 см⁻¹ вызвано реакциями сшивания макромолекул ОМГС через ВН группы АБ (рис. 11).

Изучение процессов термодеструкции В-ОПГС, В-ОМГС до 850 °С в аргоне методом ТГА показало, что образование N-B-N межмолекулярных сшивок в структуре ОПГС и ОМГС приводит к снижению процессов деструкции их макромолекул до 900 °С. При концентрациях атомов бора до 3 мас.% (при массовом соотношении Si/B=19) выход неорганического остатка значительно увеличивается: для В-ОПГС - до 86 мас.%, а для В-ОМГС - до 99 мас.%.

Рентгеновский элементный микроанализ (РЭМА) керамики после термической трансформации В-ОМГС до 1500 °С показал наличие в её структуре атомов Si, B, N и C. Керамический образец В-ОМГС на снимках СЭМ (с разрешением до 30Å) имел гладкую поверхность без морфологических деталей, характерных, в частности, для поликристаллических структур.

По данным РФА в результате пиролитического разложения до 1500 °С образуется керамика, имеющая аморфную SiBN-фазу с вкраплением до 20 об.% нанокристаллов SiC кубической структуры (β-модификация SiC) с размерами кристаллитов на уровне единиц нанометров. Сопоставление результатов РЭМА и РФА (рис. 12, а) позволяет предположить, что практически все атомы С в составе керамики вошли в структуру нанокристаллов кубического SiC, распределенных в аморфной SiBN-фазе.

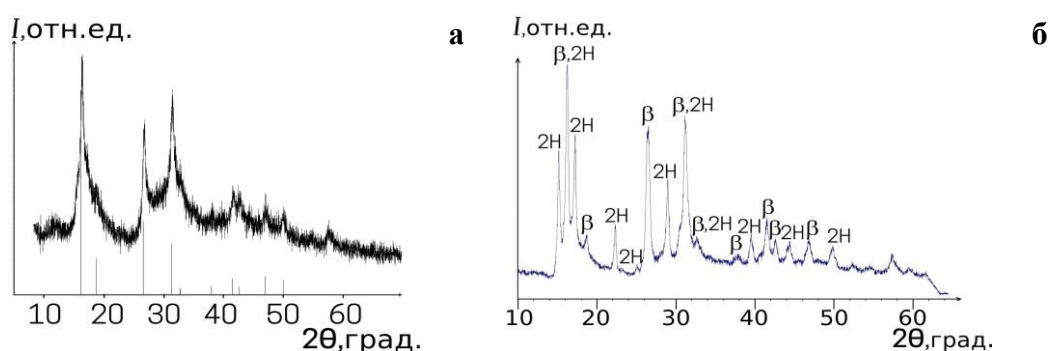


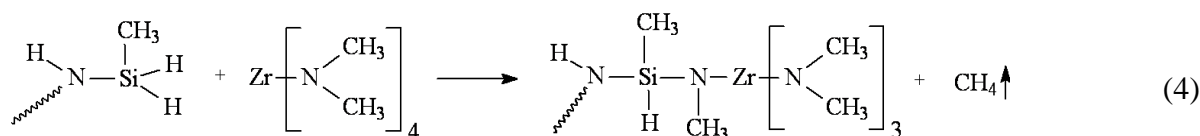
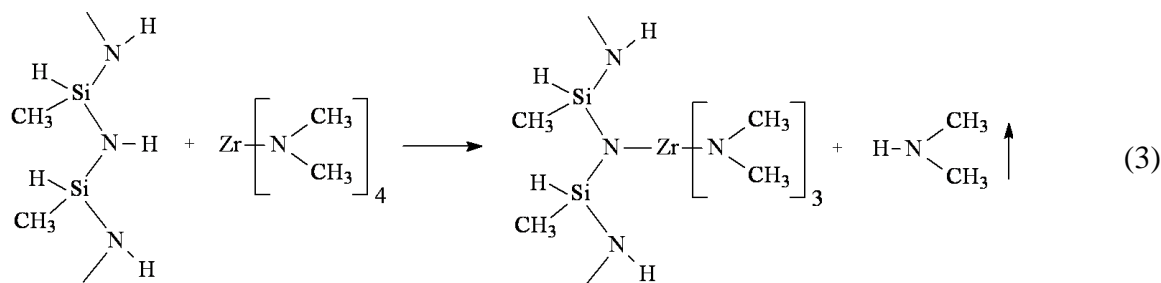
Рисунок 12 – Рентгеновская дифрактограмма образца В-ОМГС, полученного в вакууме после пиролиза до: а) 1500 °С; б) 1700 °С

В результате последующего нагрева образцов до 1700 °С (рис. 12, б), содержание аморфной фазы остается на уровне ~80 об.%. На дифрактограмме наблюдаются рефлексы от

кубической β - и гексагональной 2H-структуры. В итоге в объеме керамики SiBCN остается 9 об.% кубического β -SiC и образуется 11 об.% гексагонального 2H-SiC. Размер области когерентного рассеяния фаз 2H-SiC и β -SiC, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 10-15 нм. Известно, что подобные аморфные керамические структуры, с распределенными в них нанокристаллами SiC размерами 4-15 нм, характеризуются предельно высокими физико-механическими свойствами.

Керамообразующие олигометаллоорганосилазаны (где M= Zr, Hf, Ta)

Металлосодержащие прекурсоры керамики были получены взаимодействием ОМГС с диметиламидами металлов (ДМАМ) с образованием олигометилгидридметаллосилазанов (М-ОМГС, где M= Zr, Hf, Ta), которое проходит с участием NH и SiH₂ реакционных центров ОМГС по двум параллельным реакциям поликонденсации (схема 3, 4).



В спектрах ПМР М-ОМГС (рис. 13), регистрируются две области сигналов протонов групп N-CH₃ (х.с. 2,35 ÷ 2,75 м.д.), часть из которых отнесена к протонам остаточных диметиламидных групп ДМАМ -N-Zr[N(CH₃)₂]_{m-k} фрагмента, связанного через N-H группы с ОМГС (схема 3), а другая часть к протонам мостиковых метиламинных групп фрагмента -Si-N(CH₃)M-[N(CH₃)₂]_{m-k}, связанного через Si-H группы с ОМГС (схема 4).

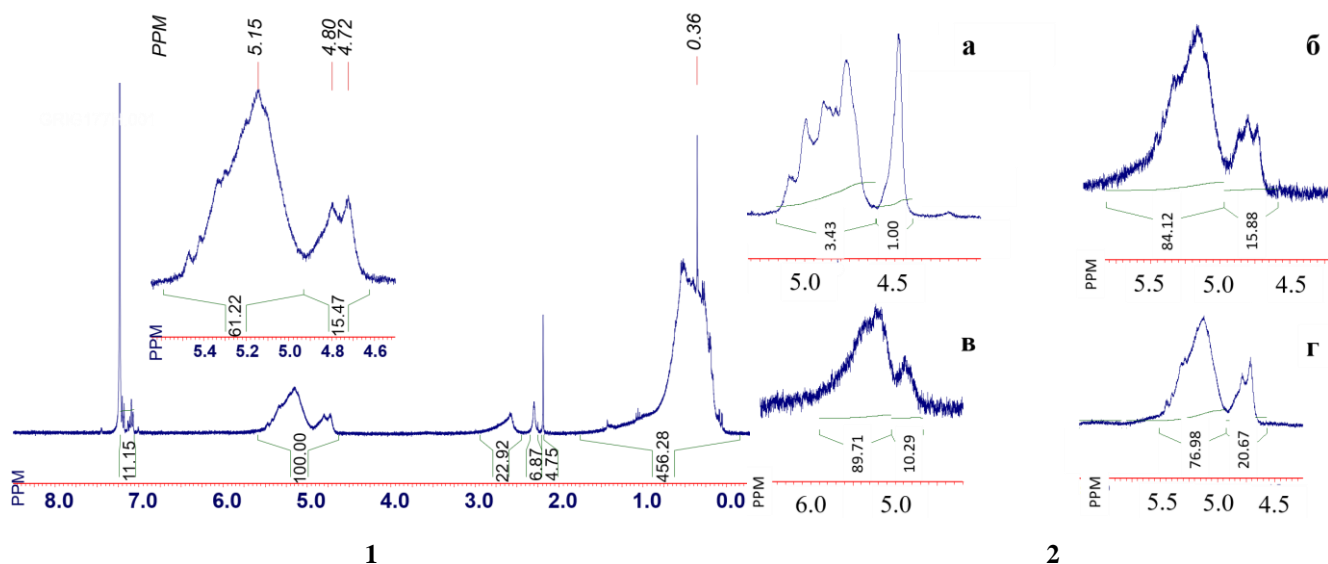


Рисунок 13 – Спектр ПМР: 1) Zr-ОМГС; 2) сигналы группы SiH/SiH₂: ОМГС (а); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~4 (б); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~2 (в); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~6 (г)

Химический сдвиг $0,5 \div 1,3$ м.д. протонов NH связи (рис. 13-1) в спектрах ПМР М-ОМГС, по сравнению с х.с. этой группы в спектре ПМР исходного олигомера, становится более размытым. С увеличением количества вводимого ДМАМ соотношение фрагментов $\text{CH}_3\text{NHSiNH}/\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiNH}$, определенное по интегральным интенсивностям их сигналов, увеличивается (рис. 13-2).

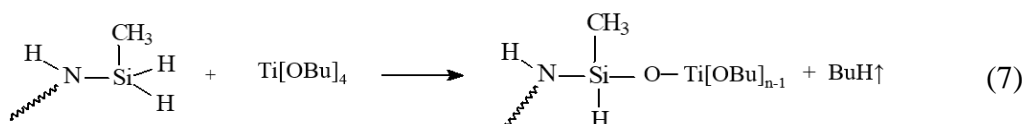
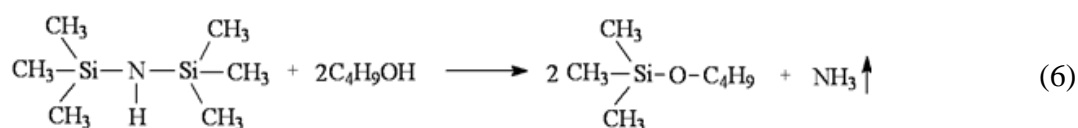
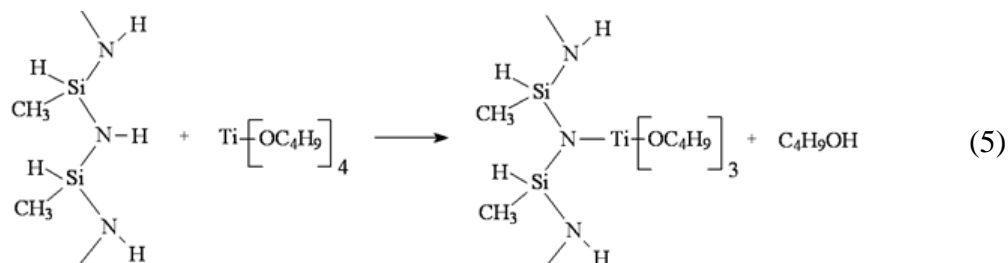
Для полного представления о структуре, М-ОМГС были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии. В ИК-спектре Zr-ОМГС наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, отнесенные к валентным (3383 см^{-1}) и деформационным (1186 см^{-1}) колебаниям N-H групп и валентным (2131 см^{-1}) колебаниям Si-H связей. Появляется широкий набор полос валентных ($2793 \div 2959 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1408 \div 1496 \text{ см}^{-1}$) колебаний связей C-H метиламинных и диметиламинных групп.

По данным ТГА установлено, что выход неорганического остатка после пиролиза М-ОМГС до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне увеличивается прямо пропорционально увеличению количества вводимого металла. При максимальных концентрациях атомов металла (массовое соотношение Si/M~2) выход неорганического остатка составил ~80 мас.% для Zr-ОМГС и ~90 мас.% для Hf-ОМГС, соответственно. Уменьшение массового содержания металла $\text{Si}/\text{M} \geq 13$ приводит к резкому снижению выхода неорганического остатка.

Методом СЭМ и РЭМА установлено, что термическое разложение М-ОМГС в аргоне до $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию нанокристаллической керамики карбида кремния SiMC (где M= Zr, Hf, Ta), а при $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит укрупнение кристаллического зерна в десятки раз.

Керамообразующие олиготитанорганосилазаны

Прекурсоры титансодержащей керамики синтезировали взаимодействием ОМГС с тетрабутоксититаном (ТБТ) (схемы 5-7) с образованием олигометилгидридтитансилазанов (Ti-ОМГС). Для связывания бутилового спирта образующегося в результате поликонденсации на стадии синтеза Ti-ОМГС добавляли гексаметилдисилазан (схема 6).



В спектре ПМР Ti-ОМГС в толуоле (рис. 14) наблюдаются химические сдвиги, которые можно отнести к протонам структурных фрагментов ОМГС: 0,0÷0,85 м.д. ($\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{Si}$), 4,50÷4,90 м.д. ($\underline{\text{H}}_2\text{Si}$), 4,90÷5,60 м.д. ($\underline{\text{H}}\text{Si}$). Появление сигналов с химическими сдвигами 0,85÷1,35 м.д. ($\text{C}\underline{\text{H}}_3-$), 1,35÷1,80 м.д. ($-\text{C}\underline{\text{H}}_2-$), 3,65÷4,05 м.д. ($-\text{O}-\text{C}\underline{\text{H}}_2-$) наблюдается для всех образцов, содержащих титан, а их интенсивность прямо пропорциональна количеству вводимого ТБТ на этапе синтеза Ti-ОМГС. По-видимому, данные сигналы связаны с протонами буюксигрупп фрагментов, образующихся по схемам 5, 7.

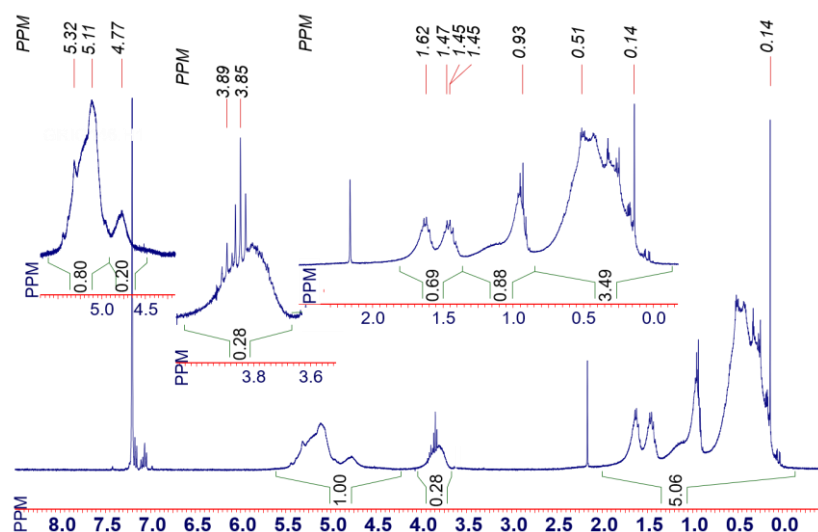


Рисунок 14 – Спектр ПМР Ti-ОМГС в толуоле

В спектрах ПМР Ti-ОМГС наблюдается увеличение соотношения фрагментов SiH/SiH₂ групп, определенное по интегральным интенсивностям их сигналов (рис. 14).

Методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза Ti-ОМГС участвуют NH группы олигомера с образованием -Si-N-Ti- фрагментов (схема 5), а также SiH, SiH₂ группы с образованием -Si-O-Ti- фрагментов (схема 7).

Результаты исследования методом ТГА показали, что наибольшей термической стабильностью в аргоне обладают Ti-ОМГС с массовым соотношением Si/Ti в определенном интервале от 9 до 12. Итоговый выход неорганического остатка Ti-ОМГС после пиролиза до 850 °С в аргоне характеризовался максимальным значением ~73 мас. %.

Как показали результаты РЭМА, после пиролиза Ti-ОМГС при 1350 °С в аргоне в составе керамики сохраняются атомы азота, в отличие от металлосодержащей керамики, полученной с использованием ДМАМ.

Практическое использование разработанных прекурсоров керамики

Согласно требованиям, предъявляемым к пропитывающим прекурсорам, для изготовления керамических SiBCN матриц ККМ по PIP-технологии использовали растворы В-ОМГС с массовым содержанием Si/B > 7, поскольку при меньшем содержании наблюдалось образование нерастворимых гелей. Наибольшая пропитывающая способность, при которой удалось сократить количество циклов пропитка-полимеризация-пиролиз, достигалось при использовании растворов с кинематической вязкостью 7÷15 мм²/с при концентрациях 30÷35 мас. % нелетучих веществ.

Для получения керамических SiTiCN и SiZrC матриц ККМ использовали растворы Ti-ОМГС и Zr-ОМГС с кинематической вязкостью 7÷20 мм²/с и 30÷40 мас. % нелетучих с массовым соотношением Si/Ti=9÷12 и Si/Zr=2, соответственно, для обеспечения максимально возможного выхода неорганического остатка после пиролиза.

С использованием разработанных прекурсоров керамических матриц оптимального состава получены углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) с SiCN, SiBCN, SiTiCN и SiZrC матрицами с высокими физико-механическими свойствами, обладающие стойкостью к многократным термоциклическим нагрузкам и стойкостью к окислительным воздействиям при температурах от 1050 °С до 1300 °С, по сравнению с УККМ с матрицами SiC.

Разработан процесс получения волокнообразующих олигомеров на основе В-ОМГС и Ti-ОМГС в составе олигоорганосилазанов, полученных последовательным соаммонолизом органотрихлорсиланов (метилдихлорсилана, винилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана) с диметилдихлорсиланом.

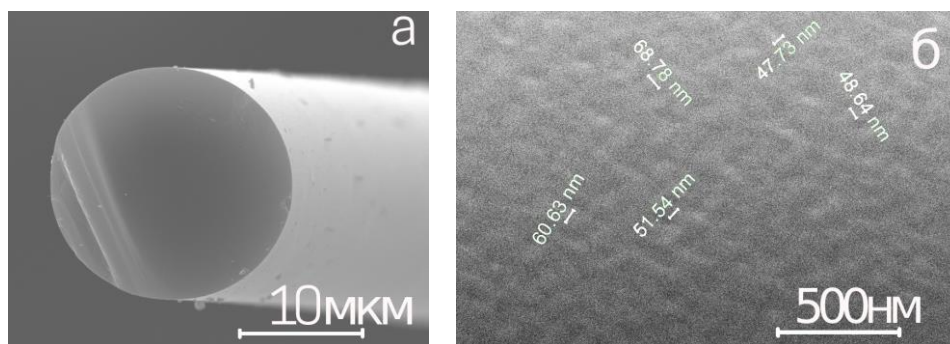


Рисунок 15 – Фотографии СЭМ керамических волокон SiTiCN: а) торец; б) поверхность

Сформованные, отвержденные электронным пучком и керамизованные до 1200 °С в вакууме волокна SiBCN и SiTiCN цилиндрической формы диаметром 14÷20 мкм (рис. 15) показали высокие физико-механические свойства (σ_p до 1,5 ГПа) и характеризовались аморфной структурой.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы физико-химическими методами олигосилазаны и олигоорганосилазаны, установлены структуры и реакционные группы для их использования при получении олигоорганосилазанов – прекурсоров новых керамоматричных композиционных материалов.

2. Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий синтезировать данные олигомеры с контролируемой структурой и волокнообразующими свойствами.

3. Изучено взаимодействие олигоорганосилазанов с диметиламидными комплексами металлов (M=Zr, Hf, Ta) и тетрабутоксититаном, что позволило получить олигометаллоорганосилазаны со встроенными в полимерную структуру переходными металлами.

4. Исследованы процессы термотрансформации полученных на основе диметиламидов металлов олигометаллоорганосилазанов в SiMCN- и SiMC-керамику. Установлено, что выход неорганического остатка после пиролиза в инертной среде до 850 °С увеличивается прямо пропорционально росту количества вводимого металла и при массовом соотношении Si/M~2 выход керамики достигает максимума. Для олиготитанорганосилазанов наибольшим выходом керамики и термической стабильностью обладают образцы с массовым соотношением Si/Ti в интервале 9÷12.

5. Исследованы процессы термотрансформации керамики на основе олигобороорганосилазанов при нагреве до 1500 °С и 1700 °С. При 1500 °С получена стабильная

SiBCN керамика с высоким выходом, характеризующаяся в основном аморфной структурой SiBN-фазы с вкраплениями до 20 об.% нанокристаллов кубического β -SiC с размерами частиц ~ 4 нм. При повышении температуры до 1700 °С аморфная SiBN-фаза сохраняется, но происходит укрупнение фазы β -SiC фазы до 10÷15 нм.

6. На основе оптимальных составов пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов в установленных режимах изготовлены экспериментальные образцы УККМ, которые обладают более высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к термоциклированию, по сравнению с образцами УККМ с матрицей SiC, и после проведения 20 термоциклов при температурах 20÷1050 °С на воздухе не изменяют величин предела прочности.

7. Образцы УККМ с керамической матрицей, созданной на основе композиций поликарбосилана с Zr-ОМГС, а также с Ti-ОМГС сохраняют механическую прочность после выдержки до 1300 °С на воздухе в течение 10 часов.

8. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов отработаны процессы получения полимерных волокон, керамизацией которых изготовлены SiBCN- и SiTiCN-волокна средним диаметром 14÷20 мкм с прочностью на разрыв до 1,5 ГПа. После проведения серии испытаний процесс получения SiTiCN волокон внедрен в АО «Композит» (г. Королев).

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. Рыжова, О.Г. Предкерамические мономеры для получения нитрида и карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, Т.И. Шулятьева, И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 51-57.

2. Рыжова, О.Г. Предкерамические олигоборсиланы для получения борнитридокремниевой нанокерамики / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев // Наноматериалы и нанотехнологии. – № 2. – 2012. – С. 37-46.

3. Timofeev, I.A. SiCN-nanowhiskers self-reinforcing CMC quasi-3D structure forming by PIP / I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, K.V. Mikhailovski, O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova // HTCMC 8. – Ceram. Trans. – 2014. – V. 248. – P. 203-208. DOI: 10.1002/9781118932995.ch21

4. Жукова, С.В. Получение и свойства предкерамических олигоборсиланов / С.В. Жукова, П.А. Стороженко, О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, П.А. Тимофеев // Неорган. материалы. – 2021. – Т. 57, № 12. – С. 1365-1372. DOI: 10.31857/S0002337X21120150

5. Пат. RU 2546664 C1, МПК C07F 5/02. Способ получения олигоборсилазанов / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.Н. Поливанов, Э.Л. Гуркова, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев. – заявлено 30.12.2013; опубл. 10.04.2015.

6. Пат. RU 2603330 C2, МПК C04B 35/596. Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов / И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев, О.Г. Рыжова, С.В. Соколов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, Е.С. Сафонова. – заявлено 13.03.2015; опубл. 27.11.2016.

7. Рыжова, О.Г. Новые олигоэлементосилазановые пропитывающие составы / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Григорьев // XIII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2010". – Суздаль. – 2010. – С. 384.

8. Григорьев, А.А. Защитные покрытия на основе мономеров класса силазанов и аminosилазанов получаемые методом CVD / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов // XIII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии – 2010". – Суздаль. – 2010. – С. 285.

9. Рыжова, О.Г. Органосилазаны и их роль в создании перспективных наноструктурных композиционных и керамических материалов / О.Г. Рыжова, А.Н. Поливанов, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.А. Григорьев // XI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2010. – С. 75.

10. Рыжова, О.Г. Новые пропитывающие олигоорганосилазаны / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Григорьев, М.Г. Кузнецова // XI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2010. – С. 95.

11. Ryzhova, O.G. Silicon Oxycarbide Nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // 1st Munich Forum on Functional Materials "Frontiers in Silicon Chemistry 2011". – Munich, Germany. – 2011. – P. 65.

12. Ryzhova, O.G. Novel Boron-modified Oligosilazanes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 1st Munich Forum on Functional Materials "Frontiers in Silicon Chemistry 2011". – Munich, Germany. – 2011. – P. 77.

13. Жукова, С.В. Новые бормодифицированные олигосилазаны / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, Э.Л. Гуркова // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 112.

14. Рыжова, О.Г. Многослойные нанотрубки оксикарбида кремния / О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 111.

15. Рыжова, О.Г. Цирконийолигометилгидридсилазан и нанокерамика на его основе / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 110.

16. Рыжова, О.Г. Исследование термической стабильности борнитридокремниевой керамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.В. Алексеенко // Менделеевский съезд XIX. – Волгоград. – 2011. – С. 543.

17. Ryzhova, O.G. Thermal stability study of oligoboronsilazanes and boron nitride silicon-containing ceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // Proceedings 2011 World Congress on Engineering and Technology. – Shanghai, China. – 2011. – V. 3. – P. 285-288.

18. Рыжова, О.Г. Титанолигометилсилазаны – перспективные прекурсоры высокотермостойкой мультикерамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, М.Г. Кузнецова, С.В. Петухов // XII Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2011. – С. 69.

19. Тимофеев, И.А. Особенности синтеза и свойства керамических SiBCN матриц композиционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – Суздаль. – 2012. – С. 289.

20. Тимофеев, И.А. Комбинированная (PIP+CVI) технология получения керамических SiCN матриц конструкционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – Суздаль. – 2012. – С. 289-290.

21. Рыжова, О.Г. Получение высокотермостойкой нитридо, карбонитридокремниевой нанокерамики на основе пропитывающих олигомеров класса органосилазанов / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев // Международная научно-техническая конференция "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России". – Москва. – 2012. – С. 6.

22. Рыжова, О.Г. Многослойные нанотрубки оксикарбида кремния / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Р.А. Садыков, И.А. Тимофеев // Химическая технология. – Москва. – 2012. – Т. 2. – С. 126-131.

23. Ryzhova, O.G. Oligoelementorganosilazanes – precursors for silicon nitride nanoceramics, self-reinforced by nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev // Russian-French symposium on composite materials. – Saint Petersburg, Russia. – 2012. – P. 157.

24. Ryzhova, O.G. Oligomethylhydridezirconium silazane - precursor for silicon nitride nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, A.I. Drachev, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, R.A. Sadykov // 6TH European silicon days. – Lyon, France. – 2012. – P. 173.

25. Ryzhova, O.G. Structural peculiarities of oligoboronsilazanes and nano-ceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, M.G. Kuznetsova, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 6TH European silicon days. – Lyon, France. – 2012. – P. 172.

26. Ryzhova, O.G. New heat-resistant oligoorganoelementsilazanes with a tantalum-, hafnium fragments / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, S.V. Petukhov // 9th International Workshop on Silicon-based Polymers. – Moscow, Russia. – 2013. – P. 89.

27. Жукова, С.В. Исследование структурных особенностей предкерамических олигоорганосилазанов / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, М.Г. Кузнецова, П.А. Стороженко // VIII Всероссийская конференция "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды" – Новочебоксарск. – 2020. – С. 172.

28. Жукова, С.В. Термостойкие наполненные олигоэлементосилазаны и керамика на их основе / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, М.Г. Кузнецова, А.О. Куришев // VIII Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества". – Суздаль. – 2020. – С. 123-125.

29. Рыжова, О.Г. Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко; К.Н. Герасимов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, К.А. Князев, Д.Р. Гумеров, А.О. Куришев // IV Всероссийская научно-техническая конференция "Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия". – Москва. – 2020. – С. 42-65.

30. Жукова, С.В. Получение олигоборсилазанов для формирования аморфных керамических матриц SiBCN композиционных материалов // С.В. Жукова, М.Г. Кузнецова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко // XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. – Суздаль. – 2022. – Т. 2. – С. 118.